

FURUYA & CO.

English translation of Claim 1 of JP-A 57-101096;

Title of the invention:

A sizing agent composition for preparing paper;

Claim 1: A sizing agent composition for preparing paper,
composed of an aqueous dispersion comprising a ketene dimer and
an ester of sucrose and a fatty acid.

発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ D21H17/14, D21H21/24

調査を行った分野

を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ D21H17/14, D21H21/22-24

限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 57-101096, A (花王石鹼株式会社) 23. 06月. 1982 (23. 06. 82)	6-8, 10
A	全文, (ファミリーなし) 全文, (ファミリーなし)	1-5, 9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

引用文献のカテゴリー

A) 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

E) 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

L) 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

O) 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

P) 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

調査を完了した日

06. 08. 99

国際調査報告の発送日

17. 08. 99

調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澁野 留香

4S 9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57—101096

⑫ Int. Cl.³
D 21 H 3/08

識別記号

庁内整理番号
7921—4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 製紙用サイズ剤組成物

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606

⑮ 特 願 昭55—175510

⑯ 発 明 者 竹内節

⑰ 出 願 昭55(1980)12月12日

宇都宮市平出町4334—85

⑱ 発 明 者 辻井薫

⑰ 出 願 人 花王石鹼株式会社

宇都宮市氷室町1022—88

東京都中央区日本橋茅場町1丁

⑲ 発 明 者 堂園正毅

目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. ケテン二量体及び脂肪酸シヨ糖エステルを含む水分散体からなる製紙用サイズ剤組成物。

2. ケテン二量体が炭素数8～24のアルキルケテンの二量体である特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。

3. 脂肪酸シヨ糖エステルが炭素数8～24の脂肪酸のシヨ糖エステルである特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。

4. 脂肪酸シヨ糖エステルの配合量がケテン二量体100重量部に対して5～100重量部の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。

5. 乳化剤又は分散剤で安定化された特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の製紙用サイズ剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は製紙用サイズ剤組成物に関する。更に詳しくは抄造水のpHが中性もしくはアルカリ性領域で使用可能であり、しかもサイズ効果発現に時間を要しない、立ち上がりの改良された新規なケテン二量体系サイズ剤組成物に関する。

従来より製紙用サイズ剤としてロジンもしくは強化ロジン(マレイン化ロジン)が広く利用されている。しかしながら、このロジン系サイズ剤は硫酸アルミニウムによる定着工程を必要とするため、多くの問題点を有している。即ち硫酸アルミニウムによる定着は抄紙時の抄造水のpHが低い(酸性)為、抄紙機械の損傷が大きく、紙の印刷適性を悪くし、更に紙の長期保存による変色の虞れがあるなどの欠点が指摘されてきた。また填料として炭酸カルシウムを使用した時、炭酸カルシウムが酸性溶媒中で分解するため、ロジン系サイズ剤は使用できない。炭酸カルシウムは安価であり、白色度も高いため、紙の填料として使用すれば有効であることは判っているものの上記の理由によりその使用が極

めて制限されているのが現状である。

このため、上記欠点を克服した、紙質を劣化させず炭酸カルシウムの使用可能な中性サイズ剤の開発が望まれていた。

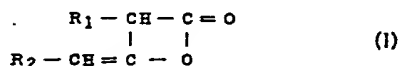
近年この目的を達成すべく、種々の中性サイズ剤が提案されているが、中でもケテン二量体を水にコロイド状に分散したサイズ剤が最も有望であると考えられており、数多くの特許が出版されている。しかしながら、これら多くの研究努力にもかかわらず、ケテン二量体系サイズ剤にはサイズ効果の発現に時間がかかるという致命的な欠点が今なお存在する。つまりケテン二量体系サイズ剤を使用して抄紙した場合、抄紙直後は殆んどサイズ効果を示さず、十分なサイズ効果を得るためには通常2～3日、長い場合には7～10日もの時間を要すると言われている。この問題は一般にはサイズ効果の立ち上がりが悪いという表現で指摘されているが、この立ち上がりの悪さは次の様な欠点につながることは容易に想像される。即ち、盤記用紙やミ

ルクカートの様な最終製品に高いサイズ効果を得る紙に対してはその品質管理を困難とする。また高いサイズ効果を得るために、数日を経過して出荷しなければならないが、この出荷までの保存は紙のコスト高になることは言うまでもない。一方造紙紙の場合には、造紙の工程における吸液量を制御するために内添サイズ剤が使用されている。現在造紙は抄紙から連続的に行われることが多く、この場合には湿紙が乾燥された直後(抄紙直後)にサイズ効果が発現していないと全く役に立たない。ケテン二量体系サイズ剤には中性領域で使用できる、低添加量でサイズ効果が出る、高サイズ紙が得られる等の優れた性能があるにもかかわらず、上記の理由によりその使用が極めて制限されているのが現状である。

上述の様な状況に鑑み、本発明者らはケテン二量体系サイズ剤の立ち上がり改良について鋭意研究の結果、意外にもケテン二量体に脂肪族シヨ糖エステルを配合することによりこの目的

を達成できることを見出し、本発明を完成するに到つた。即ち本発明はケテン二量体と脂肪族シヨ糖エステルを含む水分散体からなる製紙用サイズ剤組成物である。

本発明を構成するケテン二量体としては特開昭48-48702号公報、特開昭52-110906号公報、特開昭52-118010号公報、特開昭55-98997号公報、特開昭55-116898号公報等に記載されている公知のケテン二量体をいずれも使用できる。該ケテン二量体は次の一般式(I)で表わされる。



上記式(I)中 R_1 及び R_2 は各々炭素数8～24、好ましくは12～22の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては例えばオクタール、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル基等のアルキル基；オクタニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、エイコ

セニル基等のアルケニル基；オクタルフエニル、ノニルフエニル、ドデシルフエニル基等のアルカリール基等が例示でき、これらのうちアルキル基が好ましい。上記ケテン二量体は一種単独でもまた二種以上混合しても使用できる。

本発明を構成するもう一つの成分である脂肪族シヨ糖エステルとしてはカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキサン酸、ペヘニン酸、オレイン酸等の炭素数8～24の脂肪酸、好ましくは炭素数12～20の脂肪酸のシヨ糖エステルが例示できる。シヨ糖分子は1分子中に8個のヒドロキシル基を有しているが、これらのうち3個は1級アルコール性ヒドロキシル基であり、脂肪酸は主としてこれらのヒドロキシル基と反応してエステルとなる。従つて通常の方法で合成した脂肪酸シヨ糖エステルはモノエステル、ジエステル、トリエステル等の混合物となるが、本発明に使用される脂肪酸シヨ糖エステルもこの様な混合物で差しつかえない。また

未反応分として少量残存する脂肪酸シヨ糖は本発明の目的に何ら支障をもたらずものではない。

これら脂肪酸シヨ糖エステルの配合量としては、ケテン二量体100重量部に対し5重量部～100重量部、好ましくは10重量部から50重量部である。配合量が5重量部より少ない場合には立ち上がり向上剤としての性能が十分でなく、また100重量部を越えると乳化もしくは分散安定性に悪影響を及ぼす。

本発明になるサイズ剤組成物を得るには、まず上記ケテン二量体をその融点以上の温度で融解し、その中へ脂肪酸シヨ糖エステルを溶解、もしくは分散せしめる。トリエステルやジエステルに富む脂肪酸シヨ糖エステルはHLBが小さく油溶性故、ケテン二量体に容易に溶解するが、モノエステルに富む組成では親水性故にケテン二量体に完全には溶解せず、一部不溶分が分散した状態となる。この様に脂肪酸シヨ糖エステルが溶解もしくは分散したケテン二量体融解物

ロツク又はランダム付加物（特開昭50-53608号公報、特公昭55-37639号公報）、ポリビニルアルコールや酸化炭粉の様な非イオン性のポリマー類（特開昭55-132799号公報）等を例示できる。陽イオン性分散剤の例としては、カチオン化炭粉やポリアルキレンポリアミドのエピハロヒドリン変性物（特開昭48-48702号公報）、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、カチオン性ポリウレタン樹脂等（特開昭55-132799号公報）を挙げることが出来る。また陰イオン性分散剤としてはナフタレンスルホン酸ソーダホルムアルデヒド縮合物やリグニンスルホン酸ソーダ（特開昭55-116898号公報）等を例示できる。これら乳化剤、分散剤の添加量としてはケテン二量体と脂肪酸シヨ糖エステルの混合物に対して5～100重量％、好ましくは15～50重量％である。分散剤配合量がこれより少ないとサイズ剤分散液の安定性が悪く、また余りに多量に添加するとサイズ効果を低下させるの

を、予め加熱しておいた水中へ混合分散する。この分散時の温度は100℃以下、好ましくは80℃以下、50℃以上であることが望ましい。あまり高温であると、ケテン二量体は水と反応してサイズ効果を有さない反応生成物を与えるおそれがある。またこの混合分散に際し、適当な乳化剤もしくは分散剤を必要とするが、この分散剤にはケテン二量体の乳化剤、分散剤として公知のものを使用し得る。即ち各種の非イオン性、陽イオン性、陰イオン性の界面活性剤や分散剤であるが、これらの好ましい例として次の様な化合物を挙げることができる。非イオン性の界面活性剤や分散剤としては、炭素数8～18の高級アルコールもしくは脂肪酸のポリエチレンオキシド付加物、オクタルフエノールやノニルフエノールの様なアルキルフエノールのポリエチレンオキシド付加物（油化学、第10巻、第5号、282頁）、及びこれら高級アルコール、脂肪酸、アルキルフエノールのポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブ

で好ましくない。

本発明のサイズ剤を歩留りよく使用するために、定着剤の使用が有効であるが、その定着剤としてはカチオン性ポリマーが好ましい。定着剤として使用されるカチオン性ポリマーの好ましい例としてはカチオン化炭粉、カチオン化セルロース、ポリアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその四級化物、ポリジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物等を例示できる。

本発明の実施に当つて、本発明のサイズ剤組成物は、ケテン二量体に対する固型分として0.01～2重量％、好ましくは0.05～1重量％添加される。これらサイズ剤の添加水準は目的とする紙が要求するサイズ度に応じて加減されることが言うまでもない。

既に述べた様に、本発明になるサイズ剤組成

物は水に分散された形態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子の粒径は5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下であることが望ましい。粒径が5ミクロンより大きい場合には分散液の安定性が損われたり、サイズ効果が劣つたりする虞れがある。

以下に本発明を実施例をもつて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。

実施例1

<サイズ剤の調整>

各種のアルキル又はアルケニルケテン二量体(1.2)とステアリン酸シロ糖エステル(ジエステルとトリエステルの混合物)(1.2)を70~80℃で融解混合し、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.6gを含む温水(80℃)83.2g中にホモミキサーにて混合乳化する。この乳化物を室温に放置、冷却してサイズ剤100gを得た。また比較例としてステアリン酸シロ糖エステルを含まないサイズ剤も同様の方

法で調整した。

<サイズ度試験条件>

パルプ: L B K P (C 6フリーネス410 ml)

サイズ剤添加量: パルプ重量に対するケテン二量体固型分0.2重量%

定着剤: ポリアルキレンポリアミド系カチオンポリマー(市販品)パルプ重量に対する固型分0.2%

定着pH: 7.0

抄造: ナツビー角型手抄き材

プレス: 3.5 kg/cm² × 3分間

乾燥: 回転式ドライヤー、95℃ × 25秒間

坪量: 60 g/m²

サイズ度試験: ステキヒト法(JIS P-8122)

試験紙の四辺を上方に折り曲げて舟型にし、2% NH₄SCN水溶液上に浮かべる。浮かべると同時に上方より1% FeCl₃水溶液を一滴試験紙上に落とし、両水溶液が紙に浸透して接しテオシア

ン鉄の赤い斑点が3つ出現するまでの時間(秒)を測定した。

上記の条件にて抄造した紙のサイズ度を抄紙直後、1時間後、2時間後、1日後に測定した。結果を表-1に示すが、表中、例えばデシルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマーとは各々炭素数10及び12の脂肪酸を原料とするケテン二量体(式(I)中のR₁, R₂がオクタル基、デシル基)の意味であり、これより大きい炭素数を有するケテンダイマーについてもこれに準じる。また実施例2以降のケテンダイマーの表現についても同様である。

表 1

	サ イ ズ 剤	サ イ ズ 度 (秒)			
		抄紙直後	1時間後	2時間後	1日後
比 較 品	アルキルケテンダイマー系市販品	<1	4	7	29
	ドデシルケテンダイマー	0	1	4	20
	ヘキサデシルケテンダイマー	<1	1	8	23
	オクタデシルケテンダイマー	3	8	10	27
	オレイルケテンダイマー	0	0	1	13
	硬化牛脂脂肪酸原料ケテンダイマー	<1	1	4	30
本 発 明 品	デシルケテンダイマー	14	16	21	25
	ドデシルケテンダイマー	15	17	19	25
	テトラデシルケテンダイマー	18	19	19	27
	ヘキサデシルケテンダイマー	21	21	23	29
	オクタデシルケテンダイマー	20	18	19	30
	エイコシルケテンダイマー	23	20	25	31
	ドコシルケテンダイマー	22	23	25	29
	オレイルケテンダイマー	8	9	12	15
	ヤシ油脂肪酸原料ケテンダイマー	13	13	18	20
	硬化牛脂脂肪酸原料ケテンダイマー	16	18	22	28

表-1の結果より、1日後のサイズ度は比較品と本発明品で殆んど同じであるが、抄紙直後のサイズ度では本発明品が大きく比較品を上まわっており、立ち上がりが非常に改良されていることがわかる。

実施例2

ケテン二量体としてオクタデシルケテン二量体を用い、各種の脂肪酸シヨ糖エステルを立ち上がり向上剤として配合した。脂肪酸シヨ糖エステルは混合物であるため、種類を区別する指標としてHLBを用いた。サイズ剤の調整法及びサイズ度の試験方法については実施例1と同様である。結果を表-2に示す。

表 2

立ち上がり向上剤	サイズ度 (秒)	抄紙直後	1時間後	2時間後	1日後
なし (対照)		3	8	10	27
ステアリン酸シヨ糖エステル (HLB=3)		20	16	19	30
、 (HLB=5)		21	20	23	28
、 (HLB=7)		19	18	25	31
、 (HLB=9)		22	22	25	30
、 (HLB=11)		18	20	22	29
パルミチン酸シヨ糖エステル (HLB=14)		17	16	18	30
、 (HLB=15)		15	13	19	29
ラウリン酸シヨ糖エステル (HLB=15)		16	19	22	28
オレイン酸シヨ糖エステル (HLB=15)		13	12	15	27

実施例 8

オクタデシルケテン二量体 100 重量部に対し、立ち上がり向上剤としてステアリン酸シロキサンエステル (HLB = 3) を 0、1、5、10、20、30、50、100 重量部配合したサイズ剤を実施例 1 と同様の方法で調整した。サイズ度試験も実施例 1 と同様に行つた。結果を表-3 に示す。

表 - 3

立ち上がり向上剤配合量 (重量比)	サイズ度 (秒)			
	抄紙直後	1 時間後	2 時間後	1 日後
0/100	3	8	10	27
1/100	5	8	11	29
5/100	17	17	21	28
10/100	20	18	19	30
20/100	21	20	23	31
30/100	20	22	25	28
50/100	19	21	22	29
100/100	19	19	23	27

立ち上がりを満足できる程度に向上させるためには、立ち上がり向上剤をケテン二量体に対して 5 重量% 以上必要であることがわかる。

実施例 4

オクタデシルケテン二量体 12 重量%
 ステアリン酸シロキサンエステル (HLB = 3) 1.2 重量%
 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.6 重量%
 イオン交換水 残

上記組成のサイズ剤を実施例 1 と同様の方法で調整し、そのサイズ剤のペルプに対する添加量を種々変化させてサイズ度試験を行つた。サイズ度の試験方法はサイズ剤添加量を除き、実施例 1 と同様である。また比較例として市販品の結果も合わせて示した。結果を表-4 に示すが表中に示したサイズ剤添加量はペルプ重量に対するケテン二量体固形分の重量%である。

表 - 4

	サイズ剤 添加量 (重量%)	サイズ度 (秒)			
		抄紙直後	1 時間後	2 時間後	1 日後
市 販 品	0.01	0	0	0	1
	0.05	0	0	2	13
	0.1	<1	5	8	24
	0.2	<1	4	7	29
	0.4	5	15	27	45
	1.0	18	23	35	58
本 発 明 品	0.01	<1	1	1	2
	0.05	5	5	7	13
	0.1	13	12	18	25
	0.2	20	18	19	30
	0.4	28	33	38	43
	1.0	37	42	50	61